

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し (注意: 電子データが原本となります)

|           |  |   |
|-----------|--|---|
| 0         | 受理官庁記入欄                                    |   |
| 0-1       | 国際出願番号                                     |   |
| 0-2       | 国際出願日                                      |   |
| 0-3       | (受付印)                                      |   |
| 0-4       | 様式-PCT/RO/101<br>この特許協力条約に基づく国際出願願書は、      |   |
| 0-4-1     | 右記によって作成された。                               | JPO-PAS<br>0322   |
| 0-5       | 申立て<br>出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。 |   |
| 0-6       | 出願人によって指定された受理官庁                           | 日本国特許庁 (RO/JP)  |
| 0-7       | 出願人又は代理人の書類記号                              | NP17601-PCT   |
| I         | 発明の名称                                      | グリース組成物およびその製造方法ならびに該グリース組成物封入転がり軸受   |
| II        | 出願人  |   |
| II-1      | この欄に記載した者は                                 | 出願人である (applicant only)   |
| II-2      | 右の指定国についての出願人である。                          | 米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)   |
| II-4ja    | 名称   | NTN株式会社   |
| II-4en    | Name:                                      | NTN CORPORATION   |
| II-5ja    | あて名  | 5500003<br>日本国  |
| II-5en    | Address:                                   | 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番17号<br>3-17, 1-chome, Kyomachibori, Nishi-ku,<br>Osaka-shi, Osaka<br>5500003<br>Japan |
| II-6      | 国籍(国名)                                     | 日本国 JP  |
| II-7      | 住所(国名)                                     | 日本国 JP  |
| II-8      | 電話番号                                       | 06-6649-3604  |
| II-9      | ファクシミリ番号                                   | 06-6443-2592  |
| II-11     | 出願人登録番号                                    | 000102692   |
| III-1     | その他の出願人又は発明者                               |   |
| III-1-1   | この欄に記載した者は                                 | 出願人及び発明者である (applicant and inventor)  |
| III-1-2   | 右の指定国についての出願人である。                          | 米国のみ (US only)  |
| III-1-4ja | 氏名(姓名)                                     | 三上 英信   |
| III-1-4en | Name (LAST, First):                        | MIKAMI, Hidenobu  |
| III-1-5ja | あて名  |   |
| III-1-5en | Address:                                   |   |
| III-1-6   | 国籍(国名)                                     |   |
| III-1-7   | 住所(国名)                                     |   |

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し (注意: 電子データが原本となります)

|          |   |  |            |
|----------|---|--|------------|
| IV-1     | 代理人又は共通の代表者、通知のあて名<br>下記の者は国際機関において右記のごとく<br>出願人のために行動する。   | 代理人 (agent)  |            |
| IV-1-1ja | 氏名(姓名)  | 和気 操   |            |
| IV-1-1en | Name (LAST, First):   | WAKI, Misao  |            |
| IV-1-2ja | あて名   | 5110811<br>日本国<br>三重県桑名市囃町6 2 5 番地                     |            |
| IV-1-2en | Address:  | 625, Nawate-machi, Kuwana-shi, Mie<br>5110811<br>Japan |            |
| IV-1-3   | 電話番号  | 0594-24-3644   |            |
| IV-1-4   | ファクシミリ番号  | 0594-24-3645   |            |
| IV-1-5   | 電子メール   | mahm@na.rim.or.jp                                      |            |
| IV-1-6   | 代理人登録番号   | 100100251  |            |
| V        | 国の指定  |  |            |
| V-1      | この願書を用いてされた国際出願は、規則<br>4.9(a)に基づき、国際出願の時点で拘束さ<br>れる全てのPCT締約国を指定し、取得しう<br>るあらゆる種類の保護を求め、及び該当す<br>る場合には広域と国内特許の両方を求める<br>国際出願となる。 |  |            |
| VI-1     | 先の国内出願に基づく優先権主張   |  |            |
| VI-1-1   | 出願日   | 2004年 03月 04日 (04. 03. 2004)                           |            |
| VI-1-2   | 出願番号  | 2004-061115  |            |
| VI-1-3   | 国名  | 日本国 JP   |            |
| VI-2     | 優先権証明書送付の請求<br>上記の先の出願のうち、右記の番号のもの<br>については、出願書類の認証謄本を作成<br>し国際事務局へ送付することを、受理官庁<br>に対して請求している。                                  | VI-1   |            |
| VII-1    | 特定された国際調査機関(ISA)  | 日本国特許庁 (ISA/JP)  |            |
| VIII     | 申立て   | 申立て数   |            |
| VIII-1   | 発明者の特定に関する申立て   | —  |            |
| VIII-2   | 出願し及び特許を与えられる国際出願日<br>における出願人の資格に関する申立て   | —  |            |
| VIII-3   | 先の出願の優先権を主張する国際出願日<br>における出願人の資格に関する申立て   | —  |            |
| VIII-4   | 発明者である旨の申立て(米国を指定国と<br>する場合)  | —  |            |
| VIII-5   | 不利にならない開示又は新規性喪失の例<br>外に関する申立て  | —  |            |
| IX       | 照合欄   | 用紙の枚数  | 添付された電子データ |
| IX-1     | 願書(申立てを含む)  | 3  | ✓          |
| IX-2     | 明細書   | 11   | ✓          |
| IX-3     | 請求の範囲   | 1  | ✓          |
| IX-4     | 要約  | 1  | ✓          |
| IX-5     | 図面  | 2  | ✓          |
| IX-7     | 合計  | 18   |            |

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

|       | 添付書類              | 添付          | 添付された電子データ |
|-------|-------------------|-------------|------------|
| IX-8  | 手数料計算用紙           | -           | ✓          |
| IX-17 | PCT-SAFE 電子出願     | -           | -          |
| IX-19 | 要約書とともに提示する図の番号   | 1           |            |
| IX-20 | 国際出願の使用言語名        | 日本語         |            |
| X-1   | 出願人、代理人又は代表者の記名押印 | /100100251/ |            |
| X-1-1 | 氏名(姓名)            | 和気 操        |            |
| X-1-2 | 署名者の氏名            |             |            |
| X-1-3 | 権限                |             |            |

## 受理官庁記入欄

|        |  |        |
|--------|--|--------|
| 10-1   | 国際出願として提出された書類の実際の受理の日                                   |        |
| 10-2   | 図面   |        |
| 10-2-1 | 受理された  |        |
| 10-2-2 | 不足図面がある  |        |
| 10-3   | 国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日) |        |
| 10-4   | 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日                          |        |
| 10-5   | 出願人により特定された国際調査機関  | ISA/JP |
| 10-6   | 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない                         |        |

## 国際事務局記入欄

|      |           |  |
|------|-----------|--|
| 11-1 | 記録原本の受理の日 |  |
|------|-----------|--|

## PCT手数料計算用紙(願書付属書)

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)  
 [この用紙は、国際出願の一部を構成せず、国際出願の用紙の枚数に算入しない]

|         |  |  |          |  |
|---------|--|--|----------|--|
| 0       | 受理官庁記入欄  |  |          |  |
| 0-1     | 国際出願番号   |  |          |  |
| 0-2     | 受理官庁の日付印   |  |          |  |
| 0-4     | 様式-PCT/RO/101(付属書)<br>このPCT手数料計算用紙は、<br>0-4-1 右記によって作成された。 | JP0-PAS<br>0322  |          |  |
| 0-9     | 出願人又は代理人の書類記号  | NP17601-PCT  |          |  |
| 2       | 出願人  | N T N 株式会社   |          |  |
| 12      | 所定の手数料の計算  | 金額/係数  | 小計 (JPY) |  |
| 12-1    | 送付手数料 T  | ⇒  | 13000    |  |
| 12-2    | 調査手数料 S  | ⇒  | 97000    |  |
| 12-3    | 国際出願手数料<br>(最初の30枚まで) i1                                   | 123200   |          |  |
| 12-4    | 30枚を越える用紙の枚数   | 0  |          |  |
| 12-5    | 用紙1枚の手数料 (X) 0   | 0  |          |  |
| 12-6    | 合計の手数料 i2  | 0  |          |  |
| 12-7    | i1 + i2 = i  | 123200   |          |  |
| 12-12   | fully electronic filing fee reduction R                    | -26400   |          |  |
| 12-13   | 国際出願手数料の合計 (i-R) I   | ⇒  | 96800    |  |
| 12-17   | 納付すべき手数料の合計 (T+S+I+P)                                      | ⇒  | 206800   |  |
| 12-19   | 支払方法   | 送付手数料: 予納口座引き落としの承認<br>調査手数料: 予納口座引き落としの承認<br>国際出願手数料: 銀行口座への振込み |          |  |
| 12-20   | 予納口座<br>受理官庁   | 日本国特許庁 (RO/JP)   |          |  |
| 12-20-1 | 上記手数料合計額の請求に対する承認  | ✓  |          |  |
| 12-21   | 予納口座番号   | 045779   |          |  |
| 12-22   | 日付   | 2005年 02月 28日 (28.02.2005)                                       |          |  |
| 12-23   | 記名押印   |  |          |  |

## 明 細 書

グリース組成物およびその製造方法ならびに該グリース組成物封入転がり軸受

### 技術分野

[0001] 本発明は、高荷重下において潤滑性および耐荷重性に優れるグリース組成物およびその製造方法ならびにグリース組成物封入転がり軸受に関し、特に、鉄道車両、建設機械、鉄鋼製紙機械、自動車車輪指示部品、等速ジョイントなどに好適に使用できるグリース組成物およびその製造方法ならびに該グリース組成物封入転がり軸受に関する。

### 背景技術

[0002] グリース封入転がり軸受を高荷重条件下で使用する場合、潤滑グリースの潤滑膜が破断しやすくなることが知られている。潤滑油膜が破断すると金属接触が起こり、発熱、摩擦摩耗が増大する潤滑不良などの不具合が発生する。そのため、極圧剤（EP剤）含有グリースを使用して、上記金属接触に起因する不具合を防止している。従来、このような不具合を防止するものとして、メラミン（イソ）シアヌル酸付加物100重量部に対して、ポリテトラフルオロエチレン、二硫化モリブデンおよびモリブデンジチオカーバメートよりなる群から選ばれた固体潤滑剤を5～1000重量部の割合で併用した固体潤滑剤含有グリース（特許文献1参照）が開示されている。また、摩耗を低減するため、モリブデンジチオカーバメートおよびポリサルフィドを含有してなるグリース組成物（特許文献2参照）などが開示されている。

[0003] しかしながら、鉄道車両、建設機械、鉄鋼製紙機械、自動車車輪指示部品等高荷重条件下で用いられる転がり軸受、等速ジョイントに使用する場合は、上記従来のグリース組成物では摩耗低減効果が十分でないという問題がある。これらの過酷な使用条件下においては、潤滑性および高荷重性を向上させ、潤滑油膜破断による金属接触を防止する必要がある。特に、ころ軸受は、内、外輪の転走面と転動体である「ころ」との間にころがり摩擦が、鏝部と「ころ」との間にすべり摩擦が発生し、ころがり摩擦に比べるとすべり摩擦は大きいいため、鏝部で潤滑油膜の破断が起こりやすくなる

という問題がある。

また、玉軸受においては、転動体と保持器との間ですべりが生じ、さらに転動体と軌道輪間で差動すべりが生じるため潤滑油膜が破断しやすくなる。

この潤滑油膜の破断を防止するため上記のような分子構造内にイオウを含む極圧剤を用いる場合、その添加量が多すぎると軸受金属面が過剰に腐食され、軸受の寿命低下などを引き起こすという問題がある。また、この添加量の最適化は、極圧剤ごとに耐久試験などを繰り返し行ない決定するなど労力がかかり、特に複数の極圧剤を添加する場合では、多くの実験・検討を行なう必要がある。

特許文献1:特開昭61-12791号公報（特許請求の範囲）

特許文献2:特開平10-324885号公報（段落「0005」）

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明はこのような問題に対処するためになされたもので、高荷重条件下、またはすべり運動が生じる状態での潤滑面での摩擦摩耗を防止し、長期耐久性に優れるグリース組成物および、該グリース組成物の極圧剤添加割合を容易に決定できる製造方法ならびに該グリース組成物封入転がり軸受を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0005] 本発明のグリース組成物は、基油に、増ちょう剤と、分子構造内にイオウを含む極圧剤とを添加してなるグリース組成物であって、上記極圧剤は、該極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対する該極圧剤の添加量(重量%)との積が3～13となるように添加されることを特徴とする。

また、上記極圧剤が2種以上であり、それぞれの極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対するその極圧剤の添加量(重量%)との積を求め、すべての極圧剤についての該積を合計した値が3～13となるように極圧剤が添加されることを特徴とする。

また、上記増ちょう剤は、ウレア系化合物であることを特徴とする。

- [0006] ここで、活性イオウ量(mgS/g)とは、分子構造内にイオウを含む極圧剤の金属表面との反応性の高さを表す尺度として、以下の方法にて測定した値である。

試験管に銅粉末(関東化学製、粒径 75 ~ 150  $\mu$ m)0.5g、鉱物油(100cSt,40°C、新日本石油社製、スーパーオイルN100)4.75g、分子構造内にイオウを含む極圧剤 0.25g を入れて溶解させ、150°Cの温度、空气中で 4 時間攪拌する。試験前後のイオウ濃度(重量%)を、けい光X線分析により測定し、以下の数式(1)から活性イオウ量を算出する。すなわち、活性イオウ量は、特定の銅粉と、特定の鉱物油を条件としたときの値であり極圧剤毎に定まる。

[0007] [数1]

$$\text{活性イオウ量} = (x/100 - y/100) \times 1000 \text{ [mgS/g]} \quad (1)$$

x: 極圧剤を溶解させた潤滑油中のイオウ濃度(重量%) 150°Cでの攪拌前

y: 極圧剤を溶解させた潤滑油中のイオウ濃度(重量%) 150°Cで4時間攪拌後

式(1)に示すように、本発明における活性イオウ量(mgS/g)は、潤滑油1g中に含まれるイオウのうち、銅粉末と反応したイオウ量(mg)を表わすものである。よって、活性イオウ量の値が大きいほど、より多くのイオウが金属表面と反応しており、反応性に優れているといえる。

[0008] 高荷重条件下で用いられる転がり軸受に好適に使用するために、分子構造内にイオウを含む極圧剤を添加してグリース組成物を製造する場合、その添加量の最適値は、耐久試験などを繰り返し行ない決定する必要がある。分子構造内にイオウを含む極圧剤は、軸受金属表面において薄い硫化物層を形成することにより、潤滑能を担保していると考えられる。また、極圧剤に含まれるイオウのうち、実際に金属表面と反応して硫化物層を形成するのは一部であり、極圧剤の分子構造によってその反応性は異なる。よって、反応性に優れる極圧剤は添加量を少なく、反応性に乏しい極圧剤は添加量を多くする必要があると考えられる。

本発明はこのような知見に基づくものであって、極圧剤に含まれるイオウの反応性を示す尺度として活性イオウ量を上記の測定方法に基づき算出し、得られるグリース組成物が高荷重条件下で十分な潤滑性能を有する範囲内で、該活性イオウ量と該極圧剤の添加量との積が一定となるように、極圧剤の添加量を決定するものである。

なお、活性イオウ量(mgS/g)と、添加量(重量%)との積は、これらを掛け合わせた単位(mgS/g・重量%)を有するが、本発明では、極圧剤の添加量を決定するた

めの1つの指標であるとし、その単位を記載省略している。

また、分子構造内にイオウを含む極圧剤を配合したグリース組成物において、上記のように活性イオウ量と添加量との積を求めることにより、そのグリース組成物の評価を行なうこともできる。

[0009] 本発明のグリース組成物の製造方法は、基油に、増ちょう剤と、分子構造内にイオウを含む極圧剤とを添加する工程を備えてなるグリース組成物の製造方法であって、上記極圧剤は、該極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対する該極圧剤の添加量(重量%)との積が3～13となるように添加することを特徴とする。

[0010] 本発明のグリース組成物封入転がり軸受は、摺動部分に上記グリース組成物が封入されてなることを特徴とする。

#### 発明の効果

[0011] 本発明のグリース組成物は、分子構造内にイオウを含む極圧剤を、該極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対する該極圧剤の添加量(重量%)との積が3～13となるように添加するので、耐摩耗性、長期耐久性に優れる。また、極圧剤の添加量を、活性イオウ量との関係から決定できるので、新規添加剤を用いる場合でもその添加量についての試行錯誤実験などの負担を軽減できる。

また、2種以上の極圧剤を添加する場合でも、それぞれの極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対するその極圧剤の添加量(重量%)との積を求め、すべての極圧剤についての該積を合計した値が3～13となるように極圧剤の添加量を決定できるので、グリース組成物の製造設計が容易である。

[0012] 本発明のグリース組成物の製造方法は、分子構造内にイオウを含む極圧剤を、該極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対する該極圧剤の添加量(重量%)との積が3～13となるように添加するので、耐摩耗性、長期耐久性に優れたグリース組成物が得ることができる。

[0013] 本発明のグリース組成物封入転がり軸受は、その摺動部分に上記グリース組成物が封入されてなるので、耐摩耗性、長期耐久性に優れ、高荷重条件下でも好適に使用することができる。



### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]ころ軸受の一部切り欠き斜視図である。

[図2]極圧性評価試験装置を示す図である。

[図3]極圧剤の活性イオウ量と添加量との積と、極圧性評価試験の寿命時間との関係を示す図である。

### 符号の説明

- [0015]
- 1 内輪
  - 2 外輪
  - 3 ころ
  - 4 保持器
  - 5 回転軸
  - 6、7 リング状試験片
  - 8 端面

### 発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明のグリース組成物は、基油に、増ちょう剤と、分子構造内にイオウを含む極圧剤を該極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)と、グリース組成物全体に対する該極圧剤の添加量(重量%)との積が3～13となるように添加することで得られる。したがって、活性イオウ量(mgS/g)と添加量(重量%)との積が3～13となるかぎりにおいて、極圧剤の種類および添加量を任意に選択することができる。

また、極圧剤は2種以上を混合して添加してもよい。この場合、それぞれの極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対するその極圧剤の添加量(重量%)との積を求め、すべての極圧剤についての該積を合計した値が3～13となるように添加する。

[0017] 本発明において使用できる分子構造内にイオウを含む極圧剤としては、例えば、硫化油脂、硫化オレフィン、硫化エステル、モリブデンジチオカーバメイト、亜鉛ジチオカーバメイト、ジチオリン酸亜鉛、ジチオリン酸モリブデンまたはこれらを2種類以上混合した混合物などが挙げられる。後述する本発明のグリース組成物の基油としてポリ- $\alpha$ -オレフィン油を使用する場合では、該基油への溶解性に優れることから、硫化

油脂、硫化オレフィン、モリブデンジチオカーバメイト、亜鉛ジチオカーバメイトなどを用いることが特に好ましい。

硫化油脂としては、硫化ラード、硫化なたね油、硫化ひまし油、硫化大豆油、硫化米ぬか油などが挙げられる。市販品としては、ルブリゾールLz5346(ルブリゾール社製商品名)、ルブリゾールLz5006(ルブリゾール社製商品名)等が挙げられる。

硫化オレフィンとしては、プロピレン、イソブテン、ジイソブテンなどが挙げられる。市販品としては、アングラモール33(ルブリゾール社製商品名)、アングラモール3310(ルブリゾール社製商品名)等が挙げられる。

モリブデンジチオカーバメイトの市販品としては、モリバン822(バンダービルド社商品名)を、亜鉛ジチオカーバメイトの市販品としては、バンループAZ(バンダービルド社商品名)をそれぞれ挙げる事ができる。

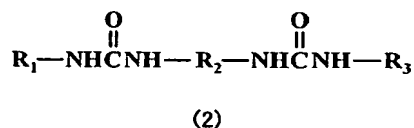
- [0018] 本発明のグリース組成物において使用できる基油としては、例えば、鉱油、ポリ $\alpha$ -オレフィン油、エステル油、フェニルエーテル油、フッ素油、さらに、フッシャートロブッシュ反応で合成される合成炭化水素油(GTL基油)などが挙げられる。この中でも、ポリ $\alpha$ -オレフィン油または鉱油から選ばれた少なくとも一種を使用することが好ましい。上記のポリ $\alpha$ -オレフィン油としては、通常、 $\alpha$ -オレフィンまたは異性化された $\alpha$ -オレフィンのオリゴマーまたはポリマーの混合物である。 $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセンなどを挙げる事ができ、通常はこれらの混合物が使用される。また、鉱油としては、例えば、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油などの一般に潤滑油やグリースの分解で使用されているものをいずれも使用できる。

- [0019] 本発明における基油は、40℃の動粘度が30～200mm<sup>2</sup>/s の範囲が好ましい。該動粘度が、30mm<sup>2</sup>/s 未満の場合は蒸発量が増加し、耐熱性が低下するので好ましくなく、また、200mm<sup>2</sup>/s をこえると回転トルクの増加による軸受の温度上昇が大きくなるので好ましくない。

- [0020] 本発明のグリース組成物に使用できる増ちょう剤としては、アルミニウム石けん、リチ

ウム石けん、ナトリウム石けん、複合リチウム石けん、複合カルシウム石けん、複合アルミニウム石けんなどの金属石けん系増ちょう剤、ジウレア化合物、ポリウレア化合物等のウレア系化合物が挙げられる。耐熱性等を考慮するとウレア系化合物が好ましく、特に下記式(2)で示すジウレア化合物が好ましい。これらの増ちょう剤は、単独または2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0021] [化1]



(式(1)中の $\text{R}_2$ は、炭素数が6～15の2価の芳香族系炭化水素基を表し、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_3$ は炭素数6～12の芳香族系炭化水素基、炭素数6～20の脂環族炭化水素基、または6～20の脂肪族炭化水素基を表す。なお、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_3$ は、同一の基であっても異なる基であってもよい。)

[0022]  $\text{R}_2$ は炭素数が上記範囲未満であるとグリースの増ちょう性が劣り、上記範囲をこえるとグリース組成物が硬化し易くなる。 $\text{R}_2$ としては、例えば、芳香族単環、芳香族縮合環、これらがメチレン鎖、シアヌル環、イソシアヌル環等で連結された基等が挙げられる。

$\text{R}_1$ および $\text{R}_3$ は炭素数が上記範囲未満であると耐熱性が劣り、上記範囲をこえると増ちょう性が劣る。 $\text{R}_1$ および $\text{R}_3$ としては、例えば、芳香族炭化水素基として、フェニル基、トリイル基、キシリル基、*t*-ブチルフェニル基、ベンジル基などが、脂環族炭化水素基として、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基などが挙げられる。また、脂肪族炭化水素基としては、直鎖アルキルアミノ化合物類などが好ましく、例えば、*n*-ドコシルアミン、*n*-オクチネルアミン、*n*-イコシルアミン等が挙げられる。

[0023] 上記ウレア系化合物の配合割合は、グリース組成物全体に対して5～30重量%である。5重量%未満では、増ちょう効果が少なくなり、グリース化が困難となり、30重量%をこえると所望の効果が得られにくくなる。

[0024] 本発明のグリース組成物には、極圧剤以外に必要に応じて公知の添加剤を含有さ

せることができる。この添加剤として、例えば、アミン系、フェノール系等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール、亜硝酸ソーダなどの金属不活性剤、ポリメタクリレート、ポリスチレン等の粘度指数向上剤、二硫化モリブデン、グラファイト等の固体潤滑剤等が挙げられる。これらを単独または2種類以上組み合わせて添加できる。

- [0025] 本発明の製造方法により製造されたグリース組成物が封入される転がり軸受を図1を参照して説明する。図1はころ軸受の一部切り欠き斜視図である。ころ軸受は内輪1と外輪2との間にころ3が保持器4を介して配置されている。ころ3は内輪1の転走面1aと外輪2の転走面2aとの間でころがり摩擦を受け、内輪1の鍔部1bとの間ですべり摩擦を受ける。これらの摩擦を低減するために本発明のグリース組成物が封入されている。

## 実施例

- [0026] 実施例1～実施例10、比較例1～比較例4

イオウを含む極圧剤として、硫化油脂、硫化オレフィン、モリブデンジチオカーバメイト、亜鉛ジチオカーバメイトについて、上記式(1)に基づき活性イオウ量(mgS/g)をそれぞれ求めた。結果を表1に示す。また、該活性イオウ量(mgS/g)との積が3～13となる各極圧剤の添加量(重量%)の範囲を表1に併せて示す。

実施例1～実施例6および比較例1～比較例4では、リチウム石けん／鉱油系グリース(動粘度 100mm<sup>2</sup>/s(40℃)、混和ちょう度 220)に表2に示す割合で上記極圧剤を添加したグリース組成物を試作した。

実施例7および実施例8では、ポリ- $\alpha$ -オレフィン(シンフルード801、新日鉄化学社商品名:動粘度 46mm<sup>2</sup>/s(40℃))2000g中で、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート60.6g、オクチルアミン31.3g、ステアリルアミン66.2gとを反応させたグリースであるウレア/PAO系グリースAに、表2に示す割合で上記極圧剤を添加したグリース組成物を試作した。

実施例9および実施例10では、ポリ- $\alpha$ -オレフィン(シンフルード801、新日鉄化学社商品名:動粘度 46mm<sup>2</sup>/s(40℃))1640g中で、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート200.8g、シクロヘキシルアミン159.2gとを反応させたグリースであるウレア/PAO系グリースBに、表2に示す割合で上記極圧剤を添加したグリース組成物を試作した。

。なお、各実施例では、活性イオウ量 (mgS/g) と添加量 (重量%) との積を表1に示す範囲内とし、各比較例では該範囲外とした。

得られたグリース組成物について以下に記す極圧性評価試験、ころ軸受試験を行った。結果を表2に併記した。

[0027] 極圧性評価試験

極圧性評価試験装置を図2に示す。評価試験装置は、回転軸5に固定された  $\phi 40 \times 10$  のリング状試験片6と、この試験片6と端面8にて端面同士が擦り合わされるリング状試験片7とで構成される。グリース組成物を端面8部分に塗布し、回転軸5を回転数 2000 rpm、図2中A方向のアキシャル荷重を 490 N、ラジアル荷重を 392 Nとして極圧性を評価した。極圧性は回転軸5の振動を振動センサにて測定し、その振動値が初期値の 2 倍になるまでの時間で評価した。

[0028] ころ軸受試験

30206円すいころ軸受にグリースを 3.6g 封入し、アキシャル荷重 980 N、回転数 2600 rpm、室温にて運転し、回転中の鏝部表面温度を測定した。運転開始後、4時間～8時間までの鏝部表面温度の平均値を算出した。

[0029] [表1]

|                       | A: 活性イオウ量 (mgS/g) | B: 添加量範囲 (重量%) | A × B |
|-----------------------|-------------------|----------------|-------|
| 硫化油脂 <sup>1)</sup>    | 0.8               | 3.75～16.25     | 3～13  |
| 硫化オレフィン <sup>2)</sup> | 2.8               | 1.07～4.64      | 3～13  |
| MoDTC <sup>3)</sup>   | 2.6               | 1.15～5         | 3～13  |
| ZnDTC <sup>4)</sup>   | 1.9               | 1.57～6.85      | 3～13  |

1): ルブリゾール Lz5346 (ルブリゾール社製)

2): アングラモール33 (ルブリゾール社製)

3): Molyvan 822 (バンダービルド社製)

4): Vanlude AZ (バンダービルド社製)

[表2]

|                          | 実施例 |     |    |     |      |     |     |     |     |     | 比較例 |    |     |      |
|--------------------------|-----|-----|----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|------|
|                          | 1   | 2   | 3  | 4   | 5    | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 1   | 2  | 3   | 4    |
| 配合(重量%)                  |     |     |    |     |      |     |     |     |     |     |     |    |     |      |
| グリース                     |     |     |    |     |      |     |     |     |     |     |     |    |     |      |
| Li/ 鉱油系グリース              | 95  | 97  | 95 | 95  | 97.5 | 95  | -   | -   | -   | -   | 100 | 95 | 95  | 97.5 |
| ウレア/PAO系グリースA            | -   | -   | -  | -   | -    | -   | 95  | 95  | -   | -   | -   | -  | -   | -    |
| ウレア/PAO系グリースB            | -   | -   | -  | -   | -    | -   | -   | -   | 95  | 95  | -   | -  | -   | -    |
| 極圧剤                      |     |     |    |     |      |     |     |     |     |     |     |    |     |      |
| 硫化油脂 <sup>1)</sup>       | 5   | -   | -  | -   | -    | 2.5 | 5   | -   | 5   | -   | -   | -  | -   | 2.5  |
| 硫化オレフィン <sup>2)</sup>    | -   | 3   | -  | -   | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 5  | -   | -    |
| MoDTC <sup>3)</sup>      | -   | -   | 5  | -   | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -  | -   | -    |
| ZnDTC <sup>4)</sup>      | -   | -   | -  | 5   | 2.5  | 2.5 | -   | 5   | -   | 5   | -   | -  | -   | -    |
| ZnDTP <sup>5)</sup>      | -   | -   | -  | -   | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -  | 5   | -    |
| 活性イオウ量(mgS/g) × 添加量(重量%) | 4   | 8.4 | 13 | 9.5 | 4.75 | 7   | 4   | 9.5 | 4   | 9.5 | 0   | 14 | 0.5 | 2    |
| 特性                       |     |     |    |     |      |     |     |     |     |     |     |    |     |      |
| 極圧性評価試験, h               | 92  | 99  | 62 | 59  | 62   | 67  | 145 | 165 | 185 | 200 | 16  | 33 | 40  | 34   |
| ころ軸受試験, °C               | 64  | 64  | 68 | 66  | 68   | 66  | 62  | 60  | 62  | 58  | 85  | 79 | 82  | 74   |

- 1) : ルブリゾール Lx5346 (ルブリゾール社製)  
2) : アングラモール33 (ルブリゾール社製)  
3) : Molyvan 822 (バンダービルド社製)  
4) : Vanhude AZ (バンダービルド社製)  
5) : ルブリゾール Lx1097 (ルブリゾール社製)

[0030] 実施例1～10および比較例1～4について、活性イオウ量(mgS/g)と添加量(重量%)との積と、極圧性評価試験における寿命時間との関係を図3に示した。図3において、横軸は活性イオウ量(mgS/g)と添加量(重量%)との積を、縦軸は極圧性評価試験における寿命時間(h)をそれぞれ示す。

表2および図3に示すように、イオウを含む極圧剤をその活性イオウ量(mgS/g)と添加量(重量%)との積が3～13となるように添加したグリース組成物は、耐摩耗性が向上している。また、図3より、活性イオウ量(mgS/g)と添加量(重量%)との積が4～10の範囲では、より寿命時間が長く好ましいといえる。

また、表2に示すようにイオウを含む極圧剤を活性イオウ量(mgS/g)と添加量(重量%)との積が3～13となるように添加したグリース組成物を封入した各実施例に係る軸受は、鏝部での発熱が小さく、すべり部での金属接触が防止できている。そのため、長期耐久性に優れる。

#### 産業上の利用可能性

[0031] 本発明のグリース組成物は、耐摩耗性、長期耐久性に優れ、高荷重条件下でも好適に使用することができるので、鉄道車両、建設機械、鉄鋼製紙機械、自動車車輪指示部品、等速ジョイントなどにおいて使用される円筒ころ軸受、円すいころ軸受、自動調心ころ軸受、針状ころ軸受、スラスト円筒ころ軸受、スラスト円すいころ軸受、スラスト針状ころ軸受、スラスト自動調心ころ軸受、玉軸受などの転がり軸受に封入する

グリース組成物として使用できる。

## 請求の範囲

- [1] 基油に、増ちょう剤と、分子構造内にイオウを含む極圧剤とを添加してなるグリース組成物であって、  
前記極圧剤は、該極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対する該極圧剤の添加量(重量%)との積が3～13となるように添加されることを特徴とするグリース組成物。
- [2] 前記極圧剤が2種以上であり、それぞれの極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対するその極圧剤の添加量(重量%)との積を求め、すべての極圧剤についての該積を合計した値が3～13となるように極圧剤が添加されることを特徴とする請求項1記載のグリース組成物。
- [3] 前記極圧剤は、硫化油脂、硫化オレフィン、硫化エステル、モリブデンジチオカーバメイト、亜鉛ジチオカーバメイトおよびジチオリン酸亜鉛、ジチオリン酸モリブデンから選ばれた少なくとも1つの極圧剤であることを特徴とする請求項1記載のグリース組成物。
- [4] 前記増ちょう剤は、ウレア系化合物または金属石けん系から選ばれた少なくとも1つの増ちょう剤であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のグリース組成物。
- [5] 基油に、増ちょう剤と、分子構造内にイオウを含む極圧剤とを添加する工程を備えてなるグリース組成物の製造方法であって、  
前記極圧剤は、該極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対する該極圧剤の添加量(重量%)との積が3～13となるように添加することを特徴とするグリース組成物の製造方法。
- [6] 内輪および外輪と、この内輪および外輪間に介在する転動体と、この転動体の周囲にグリース組成物を封入してなる転がり軸受であって、  
前記グリース組成物が請求項1、請求項2または請求項3記載のグリース組成物であることを特徴とするグリース組成物封入転がり軸受。
- [7] 前記転がり軸受がころ軸受であることを特徴とする請求項5記載の転がり軸受。

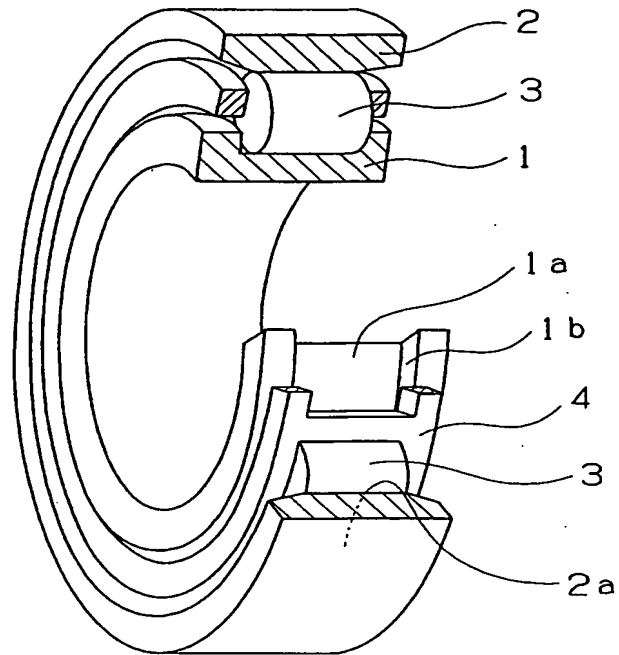


## 要 約 書

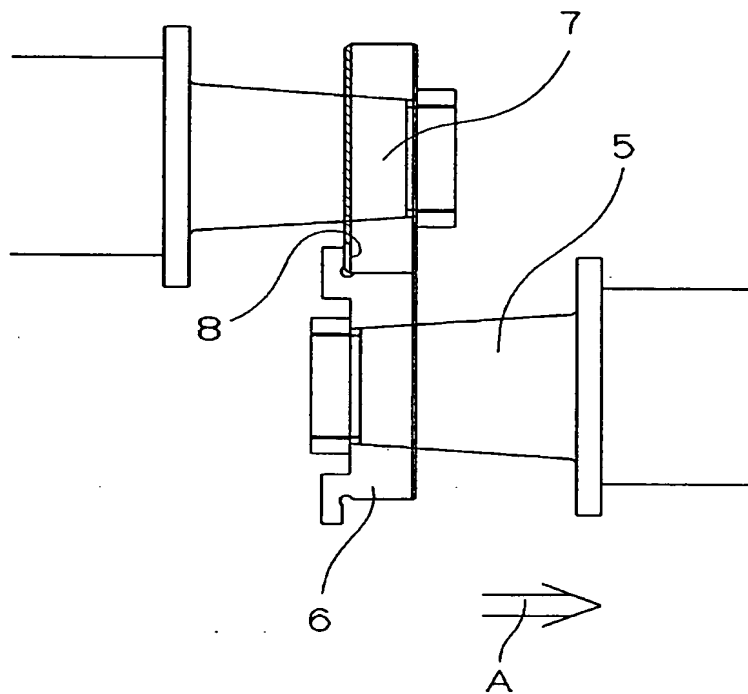
高荷重条件下、またはすべり運動が生じる状態での潤滑面での摩擦摩耗を防止し、長期耐久性に優れるグリース組成物および、該グリース組成物の極圧剤添加割合を容易に決定できる製造方法ならびに該グリース組成物封入転がり軸受を提供する。

基油に、増ちょう剤と、分子構造内にイオウを含む極圧剤とを添加してなるグリース組成物であって、上記極圧剤は、該極圧剤中の活性イオウ量(mgS/g)とグリース組成物全体に対する該極圧剤の添加量(重量%)との積が3～13となるように添加される。

[図1]



[図2]



[図3]

